Ueberreicht vom Verf.

1147

Sonderabdruck
aus der
„Kolloid-Zeitschrift"
Heft 3, Band XXI

Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen

Von

M. v. Smoluchowski †, Krakau

DRESDEN und LEIPZIG 1917
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Monatlich erscheint ein Heft im Umfange von ungefähr 3 Bogen (48 Seiten)

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide")

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

Prof. Dr. WOLFGANG OSTWALD

Universität Leipzig

Die Hefte enthalten **wissenschaftliche und technische Originalarbeiten,** Referate über Publikationen des In- und Auslandes, genaue Patentberichterstattung, Bücher-
:: Besprechungen, Korrespondenzen usw. ::

6 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes Mk. **18.** —

Hierzu erscheinen als Ergänzung:

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wo. OSTWALD

Die „**Kolloidchemischen Beihefte**" erscheinen in zwanglosen Heften im Umfang von 2—3 Bogen Oktavformat. 12 Hefte (30 Bogen) bilden einen Band. Preis des Heftes für Abnehmer des Bandes M. 1. —, einzeln M. 1.20. Die „**Kolloidchemischen Beihefte**" können selbständig abonniert werden. Sie sind bestimmt, besonders die **größeren Arbeiten** mehr monographischen Charakters aufzunehmen, um solche **rasch** und auf **einmal** veröffentlichen zu können. Es soll damit das für Autor und Leser gleich lästige Hinausziehen der Veröffentlichung auf Monate und durch mehrere einzelne Fortsetzungen der „Kolloid-Zeitschrift" vermieden werden.

SONDER-ABDRUCK
aus der
Kolloid-Zeitschrift
XXI. Band 1917, Heft 3

INSTYTUT FIZYKI U J
BIBLIOTEKA
KRAKÓW
1147

Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

Von M. v. Smoluchowski † (Krakau). (Eingegangen am 17. Juli 1917.)

I.

Im Nachstehenden soll auf Anregung der geehrten Schriftleitung ein Ueberblick über eine mathematische Theorie der Koagulation gegeben werden, welche ich im Anschluß an gewisse, weiterhin zu besprechende Untersuchungen Zsigmondy's ausgearbeitet habe[1]). Die zahlreichen bisherigen Experimental-Untersuchungen über Koagulationskinetik haben zwar viel interessantes Versuchsmaterial zutage gefördert, doch ist es trotz aller Bemühungen nicht recht gelungen, in demselben allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche den Koagulationsverlauf rein phänomenologisch nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Reaktionskinetik darstellen und über die Art des eigentlichen Mechanismus der Koagulation Aufschluß geben würden.

Dies rührt vor allem von zwei Umständen her, die man bisher zu wenig beachtet zu haben scheint:

1. Der Koagulationsverlauf läßt sich gar nicht mittelst einer einzigen Variabeln (z. B. Zahl der Kolloidteilchen) darstellen, indem im allgemeinen alle möglichen Größenkategorien von Kolloidteilchen und von koagulierten Aggregaten gleichzeitig vorhanden sind und der Koagulationsvorgang auf deren kombinierter Wechselwirkung beruht. Vergleichbare Resultate sind also nur für solche Lösungen zu erwarten, welche anfänglich ganz analoge Dispersitätszusammensetzung aufweisen, und einfache Gesetzmäßigkeiten dürften sich nur dann zu erkennen geben, wenn die Ausgangslösung ganz homogen ist.

2. Es gibt gar kein eindeutiges „Maß der Koagulation", indem sämtliche Größen, die man hierfür anzusehen pflegt (z. B. Zähigkeit, Tyndall-Effekt, Menge des abscheidbaren Koagulums), in teilweise sehr verwickelter Weise von den Anzahlen, der Größe, Gestalt der verschiedenen Kolloidteilchen und Aggregate abhängen. Man kann ebensowenig erwarten, für jene Größen allgemeine kinetische Gesetze zu finden, wie z. B. für die zeitliche Aenderung des Dampfdruckes oder der Zähigkeit eines Gemisches mehrerer gegenseitig reagierender Substanzen. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die zeitlichen Aenderungen der Molekülzahlen. Ebenso sind bei der Koagulation nur für die zeitlichen Aenderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen relativ einfache Gesetze zu erhoffen, nicht aber für die von denselben abhängenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des gesamten Systems.

Direkt theoretisch verwertbar wäre somit von dem bisherigen Versuchsmaterial nur jenes, welches durch die von R. Zsigmondy an Goldlösungen ausgebildete und in letzterer Zeit noch vervollkommnete Methode der Teilchenzählungen gewonnen wurde, was angesichts der Schwierigkeit und beschränkten Anwendbarkeit derselben eine empfindliche Einschränkung zu bedeuten scheint. Doch wird sich späterhin zeigen, daß auch die indirekten, in der Anwendung so bequemen Methoden der Viskositätsmessung u. dergl. eine wichtige Rolle spielen können, wenn man nur bei der Deutung ihrer Resultate die obigen Gesichtspunkte gebührend im Auge hält.

Die im folgenden darzustellende Theorie bezieht sich auf den theoretisch einfachsten Fall: wo man es mit einer ursprünglich aus ganz gleichartigen Teilchen bestehenden Lösung zu tun hat. Sie ist nicht aus einer Zusammenfassung empirischen Beobachtungsmaterials hervorgegangen, sondern aus mathematischen Ueberlegungen betreffs des Mechanismus der Koagulation, welche ich in näherer Ausführung einer mir von Zsigmondy brieflich vorgeschlagenen Vorstellungsweise auf theoretischem Wege entwickelt habe.

Daß die Teilchen einer stabilen kolloiden Lösung nicht koagulieren, rührt offenbar von gewissen Abstoßungskräften her, welche bei gegenseitiger unmittelbarer Annäherung derselben merklich werden und mit einer Schutzwirkung ihrer elektrischen Doppelschichten zusammenzuhängen scheinen. Die Existenz dieser zuerst von The Svedberg und A. Westgren vermuteten Abstoßungskräfte ist insbesondere durch die Arbeiten von J. Perrin und R. Costantin an Gummigutt-Emulsionen[2]) bewiesen, und ist speziell in jenen Versuchen eine Wirkungssphäre von der Größe des 1,7 fachen Teilchendurchmessers (60 $\mu\mu$) festgestellt worden.

[1]) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 557, 585 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129 (1917); R. Zsigmondy, Gött. Nachr. 1917, 1.

[2]) J. Perrin, Compt. rend. **158**, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. **158**, 1171, 1341 (1914).

Wird nun die Lösung mit immer größeren Elektrolytmengen versetzt, so verringert sich das Doppelschicht-Potential. Bei einem bestimmten Gehalt (Schwellenwert) wird die Stabilitätsgrenze überschritten und nun tritt eine Koagulationstendenz auf, welche rasch wächst, wenn der Elektrolytgehalt größer wird. Das heißt, daß die Schutzwirkung der Doppelschichtladung durch den Elektrolyten teilweise aufgehoben wird oder kurz gesagt: daß die Abstoßung einer Anziehungswirkung Platz macht.

Bei größeren Konzentrationen treten bekanntlich unter Umständen auch Umladungen der Doppelschicht ein. Ganz allgemein gibt es aber nach Zsigmondy ein relativ ausgedehntes Konzentrationsgebiet — in der Umgebung des isoelektrischen Punktes — welchem ein Maximalwert der Koagulationsgeschwindigkeit entspricht.

So beobachtete z. B. Zsigmondy den Zeitpunkt t, wo in einer ursprünglich hochroten Goldlösung nach Zusatz von NaCl-Lösung ein durch violettrote Färbung charakterisierter Koagulationszustand eintrat, und fand hierbei folgende zusammengehörige Werte:

NaCl	0,5	1,0	2,0	5	7,5	10	15	20	30	50 ccm
t	150	12	7,2	7	6,5	7	6	6,7	7,5	7 Sek.

Ebenso instruktiv sind folgende, in einem anderen Falle, bei Benutzung von $SrCl_2$-Lösung, erhaltenen Zahlen:

$SrCl_2$	0,1	0,166	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0 ccm
t	77	10	4,5	2,5	2,5	2,5	2,25 Sek.

Bei Goldlösungen bewirken also alle möglichen Elektrolytkonzentrationen, von gewissen Werten aufwärts, immer einen und denselben „raschen" Koagulationsverlauf. Sehr wichtig ist auch die von Zsigmondy und Reitstötter erwiesene Tatsache [3]), daß diese Maximalwerte der Koagulationsgeschwindigkeit sich als unabhängig von der Art des angewendeten Elektrolyten erweisen.

Diese Tatsachen bilden die Begründung der Zsigmondy'schen Auffassungsweise, derzufolge das weiterhin kurz als „rasche Koagulation" zu bezeichnende Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit einer vollständigen Entladung der Doppelschicht entspricht und davon herrührt, daß hierbei die Anziehungssphären der Teilchen am stärksten ausgebildet sind. Diese Auffassungsweise führt naturgemäß dazu, folgendes Schema der „raschen Koagulation" zu entwerfen:

Wir denken uns, von dem Zeitpunkt an, wo der Elektrolyt zugesetzt wurde, ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R umgeben, innerhalb deren eine so heftige Anziehung herrscht, daß ein jedes andere derartige Teilchen darin festgehalten wird und eine unlösliche Verbindung mit dem ersteren eingeht, sobald sein Mittelpunkt in jene Sphäre hineingerät. Im ersten Moment ist die Anzahl der Paare von Teilchen, deren Mittelpunkte zufällig gerade eine kleinere Entfernung voneinander besitzen als R, nur verschwindend klein, aber die Brown'sche Bewegung bringt die Teilchen im Laufe der Zeit in alle möglichen Konstellationen, also auch in jene, welche ein Aneinanderhaften derselben verursachen, und so kommt infolge Brown'scher Bewegung und der Existenz der Anziehungssphären eine irreversibel fortschreitende Koagulation zustande. Wichtig ist dabei der Umstand, daß, wie The Svedberg seinerzeit nachgewiesen hat [4]), die Intensität der Brown'schen Bewegung durch den Elektrolytzusatz direkt nicht merklich beeinflußt wird, sondern erst sekundär, infolge der Bildung größerer Aggregate, eine Aenderung erleidet.

Diese Auffassungsweise des Koagulationsvorganges ist eigentlich nur als eine sehr wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen anzusehen, welche den Vorteil bietet, daß sie eine mathematische Formulierung der Koagulationskinetik ermöglicht, während sie die weiteren Fragen nach der Art der Anziehungskräfte, der Struktur der Doppelschichte, nach dem Zusammenhang derselben mit Natur und Zahl der Ionen usw. einstweilen ganz unberührt läßt und deren exakte Lösung späteren Untersuchungen vorbehält. Eine gewisse Idealisierung besteht wohl in der Annahme einer scharfen Abgrenzung der Wirkungssphäre und der unbedingten Wirksamkeit derselben, während in Wirklichkeit allmähliche Uebergänge stattfinden, doch dürfte jene vereinfachende Annahme hier gewiß ebenso berechtigt sein, wie wenn in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien die Rede ist.

Das in Rede stehende mathematische Problem läßt sich nun folgendermaßen formulieren. Zur Zeit $t = o$ bestehe die Lösung nur aus gleichartigen Primärteilchen, deren Anzahl pro Volumeinheit ν_0 betrage, deren Wirkungsradius R sei und deren Brown'sche Beweglichkeit [5])

[3]) Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.

[4]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (1912), 105.

[5]) Definiert durch die bekannte Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat: $\Delta x^2 = 2 D t$

durch eine Geschwindigkeitskonstante D charakterisiert sei; gesucht werden die Anzahlen ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 . . . der zur Zeit t noch unverketteten Primärteilchen, sowie der in jenem Zeitpunkt bestehenden zweifachen, dreifachen, vierfachen usw. Teilchen.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun schon durch eine ganz einfache Dimensionsbetrachtung ableiten. Von den obigen drei Größen ν_0, R, D, welche den ganzen Prozeß eindeutig bestimmen müssen, ist nämlich bloß D vom Zeitmaßstab abhängig und zwar hat es die Dimension eines Diffusionskoeffizienten ($l^2\,t^{-1}$). Da nun der wirkliche Koagulationsverlauf nicht vom Zeitmaßstab abhängen kann, folgt notwendigerweise, daß die Teilchenzahlen v bloß Funktionen des Produktes (Dt) sein müssen. Es wird somit die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderliche Zeit — bei gegebenen Werten des ν_0 und R — dem Werte des D umgekehrt proportional sein. Da nun nach A. Einstein für kugelförmige Teilchen gilt:

$$D = \frac{H\Theta}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu r}, \qquad (1)$$

wo μ den Zähigkeitskoeffizienten, r den Teilchenradius bedeutet, so muß die Koagulationszeit bei Aenderung der Temperatur nach Maßgabe des Verhältnisses $\frac{\mu}{\Theta}$, also angenähert proportional der Zähigkeit des Mediums variieren[6]). Zsigmondy fand dies Ergebnis in einigen vorläufigen Versuchen annähernd bestätigt.

Was nun die Ableitung der Gleichungen der Koagulationskinetik anbelangt, so wollen wir hier nur den Gedankengang kurz skizzieren, ohne in Einzelheiten einzugehen. Vorerst betrachten wir einen vereinfachten Idealfall, indem wir uns eines der Teilchen — sozusagen als Kondensationskern — ruhend vorstellen, und überlegen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ihm eins der übrigen, die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen im Zeitraum von t bis t + dt soweit nähern dürfte, daß sein Mittelpunkt in die Wirkungssphäre R des hervorgehobenen Teilchens eintritt und daß es infolgedessen daran haften bleibt.

Es läßt sich leicht nachweisen, daß die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen einer kolloiden Lösung als Gesamtresultat jene Erscheinung ergeben, welche man sonst Diffusion zu nennen pflegt, wobei D dem bekannten Diffusionskoeffizienten entspricht. Das eben erwähnte Problem läßt sich infolgedessen in mathematischer Hinsicht auf die Berechnung einer Substanz zurückführen, welche anfangs im ganzen Raume gleichmäßig verteilt, vom Zeitpunkte t = o angefangen an eine Kugeloberfläche R herandiffundiert und von dieser so rasch weggesogen wird, daß an der Fläche R immer die Konzentration Null herrscht. Vorausgesetzt, daß die ursprüngliche räumliche Konzentration jener Substanz mit c bezeichnet werde, ergibt sich für die im Zeitraum t . . . t + dt an die Kugel R andiffundierende Menge der Ausdruck:

$$J\,dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt,$$

in welchem wir zur Vereinfachung das Wurzelglied vernachlässigen wollen, indem wir Zeiträume in Betracht ziehen, die erheblich länger sind, als der Wert $\frac{R^2}{D}$ (welcher z. B. in den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's nur 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden betrug).

Dem entsprechend setzen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses, anfangs irgendwo im Raume V gleich wahrscheinlich vorhandenes Teilchen sich im Zeitraume t . . . t + dt an die Kugel R anlagere:

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\,dt.$$

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß das hervorgehobene Teilchen R selber nicht unbeweglich ist, sondern gleichfalls seine Brownschen Bewegungen ausführt, und zwar läßt sich mathematisch beweisen, daß die Relativbewegung zweier Teilchen, welche für sich Brown'sche Bewegungen nach Maßgabe der Beweglichkeitskonstanten D_1, D_2 ausführen, wieder eine Brown'sche Bewegung ist und zwar eine solche, welche durch die Beweglichkeitskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Dieser Umstand erfordert also im obigen Falle eine Verdoppelung des Koeffizienten D.

Wenn man nun zu dem Fall übergeht, daß ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl ν_1 der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1}\,\frac{d\nu_1}{dt} = -\,8\pi D R \nu_1, \qquad (2)$$

[6]) Vorausgesetzt, daß, in Uebereinstimmung mit später zu besprechenden experimentellen Ergebnissen, R von der Temperatur merklich unabhängig ist.

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und dementsprechend das Integral ergibt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t}.$$

Dabei ist aber soweit nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während in Wirklichkeit auch die Bildung mehrfacher Teilchen zu berücksichtigen ist. Die Anzahl der Primärteilchen v_1 nimmt auch durch die Zusammenstöße mit solchen zwei-, dreifachen Teilchen ab, deren Anzahlen pro Volumeinheit mit ν_2, ν_3 . . . usw. bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstöße läßt sich leider nicht streng berechnen, indem das Anziehungsgebiet mehrfacher Teilchen nicht kugelförmig sein dürfte, somit die vorige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, daß analoge Beziehungen wie (2) den Einfluß der verschiedenen Kategorien mehrfacher Teilchen angenähert wiedergeben, so daß sich die Gesamtabnahme der Zahl der Primärteilchen durch eine Gleichung darstellen läßt:

$$\frac{1}{8\pi D R} \frac{1}{\nu_1} \frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_3 \ldots \quad (3)$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Kategorien der mehrfachen Teilchen, und das ganze, scheinbar recht komplizierte System dieser Differentialgleichungen läßt sich überraschenderweise ganz leicht integrieren. So ergibt sich für die Anzahl der Primärteilchen die theoretische Gleichung:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1 + \beta t]^2}, \quad (4)$$

wo β zur Abkürzung für $\beta = 4\pi D R\nu_0$ gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der Doppelteilchen:

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{\beta t}{[1 + \beta t]^3} \quad (5)$$

und allgemein für die Zahl der k fachen Teilchen:

$$\nu_k = \nu_0 \frac{(\beta t)^{k-1}}{[1 + \beta t]^{k+1}}, \quad (6)$$

während die Gesamtzahl aller Teilchen gemäß der Formel abnimmt:

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}. \quad (7)$$

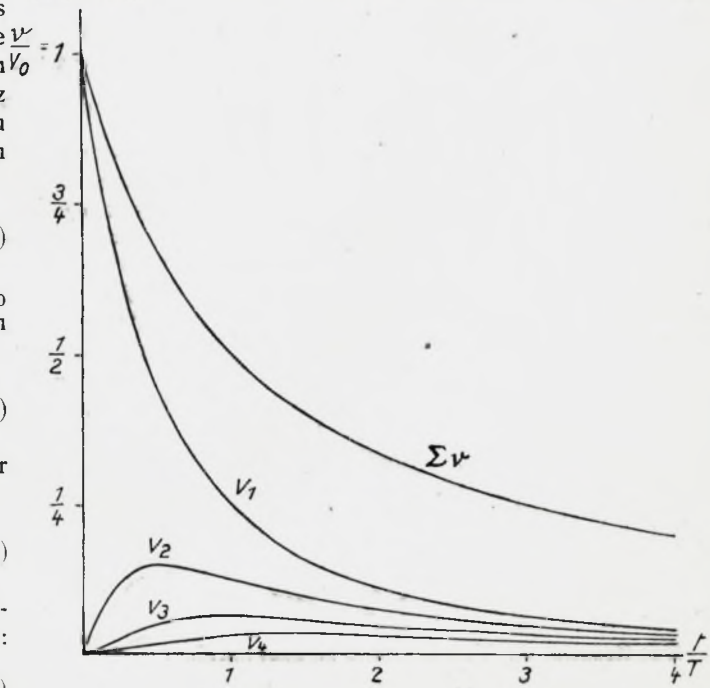


Fig. 1

Drücken wir also die relativen Teilchenzahlen $\frac{\nu_1}{\nu_0}$ $\frac{\nu_2}{\nu_0}$ usw. als Funktionen der Zeit aus und zwar so, daß letztere im Maßstab eines Zeitabschnittes $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ aufgetragen wird, welchen wir kurz „Koagulationszeit" nennen wollen, so erhalten wir die in Fig. 1 dargestellten reduzierten Koagulationskurven, welche von allen individuellen Bestimmungsstücken, wie Konzentration der Lösung, Art und Größe der Teilchen, Temperatur usw. unabhängig sein sollten, falls es sich nur um kugelförmige Teilchen handelt. Letztere Größen beeinflußen alle nur den Maßstab des Zeitparameters T. Die Kurven zeigen anschaulich, wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die Zahl jeder Kategorie von mehrfachen Teilchen von Null an bis zu einem Maximalwert wächst und dann allmählich wieder gegen Null zu abnimmt.

II.

Den ersten Prüfstein für die obige Theorie bildeten Messungen von R. Zsigmondy an koagulierenden Goldhydrosolen, durch welche, wie gesagt, überhaupt die ganze theoretische Untersuchung angeregt worden war. Sie unterschieden sich von früheren Untersuchungen

Reißig's und Galecki's, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ebenfalls mittelst Teilchenzählung verfolgt wurde, hauptsächlich dadurch, daß durch die Herstellungsart der Goldlösungen eine besondere Gleichkörnigkeit derselben erzielt wurde und daß sie durch relativ großen Elektrolytzusatz (NaCl) zum Koagulieren gebracht wurden. Da infolgedessen diese „rasche" Koagulation tatsächlich sehr schnell vor sich ging, wurde ein Kunstgriff angewendet, indem der Koagulationsprozeß nach der beabsichtigten Zeitspanne durch Vermischung mit einem kräftigen Schutzkolloid (Gummilösung) unterbrochen wurde, worauf sich die Auszählung der Teilchen mittelst des Spaltultramikroskops ausführen ließ.

Im folgenden sind für die drei von Zsigmondy angegebenen Versuchsreihen (welche derselbe allerdings nur als vorläufige Ergebnisse bezeichnet) die Zeiten t, die beobachteten Zahlen der Primärteilchen ν_1 (in relativem Maß), die daraus mit Hilfe der Formel (4) folgenden Werte des Koeffizienten β und die mit Hilfe des Mittelwertes von β und derselben Formel rückberechneten Werte der ν_1 angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten ν_0, r.

Versuch D.

$\nu_0 = 0{,}80 \,.\, 10^{10}$; $r = 13{,}4$ $\mu\mu$.

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1,93	—	1,93
2	1,42	(0,083)	1,71
10	1,17	0,0286	1,14
20	0,75	0,0302	0,76
30	0,52	0,0309	0,53

Mittel: $\beta = 0{,}0299$; $\frac{R}{r} = 1{,}40$.

Versuch E.

$\nu_0 = 0{,}552 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{,}2$ $\mu\mu$.

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1,97	—	1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Mittel: $\beta = 0{,}0456$; $\frac{R}{r} = 3{,}12$.

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, indem die β-Werte merklich konstant bleiben und die berechneten ν_1 mit den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen [7]) für zwei bis fünf Sekunden, sowie von jenen, welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat, absieht. Daß bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, läßt sich wohl leicht daraus erklären, daß die Vermischung mit dem Schutzkolloid und das Eintreten der Wirkung desselben eine gewisse Zeit erfordert.

Versuch F.

$\nu_0 = 0{,}27 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{,}2$ $\mu\mu$.

t	ν_1	β	ν_1 ber.
0	1,97	—	1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76 (?)	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

Mittel: $\beta = 0{,}0188$; $\frac{R}{r} = 2{,}63$.

Wichtig ist das zahlenmäßige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius $\frac{R}{r}$, welches sich aus dem β-Wert ($\beta = 4\pi D R \nu_0$) unter Zuhilfenahme der Formel (1) berechnen läßt. Wäre $\frac{R}{r} = 2$, so würde dies bedeuten, daß die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden $\frac{R}{r}$-Werte von dieser Größenordnung und beweisen, daß die Koagulation nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahewirkungen verursacht wird, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden. Der allzu kleine Wert der ersten Messungsreihe läßt sich nach Zsigmondy auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weiteres schönes Versuchsmaterial haben auf Anregung Zsigmondy's A. Westgren und J. Reitstötter geliefert, indem sie anstatt der Anzahl der Primärteilchen ν_1 die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl $\Sigma\nu$ der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode gewisse von Westgren früher ausgearbeitete Abänderungen anwendeten, worüber dieselben in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher

[7]) Dieselben wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

berichten werden. Als Beispiel sei hier eine derartige Versuchsreihe[8]) angeführt, welche sich auf Goldteilchen mit einem Radius 96 $\mu\mu$ und einer Anfangszahl $v_0 = 522 \cdot 10^8$ bezieht:

t =	0	60	120	180	300	420	600	900 Sek.
$\Sigma\nu \cdot 10^8$ =	5,22	4,35	3,63	3,38	2,75	2,31	1,95	1,48
$\frac{R}{r}$ =		2,56	2,81	2,33	2,32	2,31	2,16	2,19
$\Sigma\nu$ ber.	5,22	4,40	3,81	3,36	2,71	2,27	1,83	1,38

Auch hier ergibt sich also nicht nur eine treffliche Uebereinstimmung mit der theoretischen Formel (7), sondern, wie die aus derselben und (1) berechneten $\frac{R}{r}$-Werte zeigen, ein ganz ähnliches Resultat bezüglich der Größe der Wirkungssphäre wie früher, trotz aller Unterschiede des Materials und der Versuchsanordnung. Diese beiden Experimentaluntersuchungen kann man also wohl als gewichtige Beweise für unsere Koagulationstheorie betrachten.

III.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich, wie nochmals hervorgehoben sei, auf den Grenzfall der „raschen", durch maximale Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierten Koagulation. Doch scheint mir, daß dieselbe Theorie sich auch auf die langsame Koagulation ausdehnen läßt, wie solche bei teilweiser Entladung der Doppelschicht infolge geringen Elektrolytzusatzes eintritt, und zwar am einfachsten, indem die naheliegende Annahme eingeführt wird, daß in diesem Falle ein Zusammentreffen zweier Teilchen nicht mit Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Vereinigung derselben führt.

Bezeichnet ε diesen Wahrscheinlichkeitsbruch, so bleiben offenbar alle früheren Formeln (4, 5, 6, 7) auch für diesen Fall giltig, falls man nur in denselben den Wert β ersetzt durch:

$$\beta' = \frac{1}{T} = 8 \pi r D \varepsilon \nu_0 = \frac{4}{3} \frac{H\Theta}{N} \frac{\varepsilon}{\mu} \nu_0.$$

Es würden sich also die bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenem Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulationskurven alle mit den Kurven der Fig. 1 durch entsprechende Wahl des Zeitmaßstabes zur Deckung bringen lassen. Mit anderen Worten: die Kurven müßten untereinander affin sein, und der Zeitmaßstab müßte im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration ν_0 und zum Wirksamkeitskoeffizienten ε stehen.

Bemerkenswerterweise würde, wie eine nähere Ueberlegung ergibt, auch dann noch dasselbe Affinitätsgesetz der Koagulationskurven giltig bleiben, wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, nur wäre dann deren Gestalt durch andere Formeln als (4—7) definiert. Eine Vergleichung dieser theoretischen Schlüsse mit experimentellem Material läßt sich bisher nur an den mittelst indirekter Methoden ausgeführten Untersuchungen anstellen, da die direkte Methode der Teilchenzählung bisher auf langsame Koagulation nicht systematisch angewendet wurde.

Tatsächlich ist die Aehnlichkeit der Koagulationskurven von H. Paine[9]) als empirischer Ausdruck seiner mittelst einer originellen Abscheidungsmethode ausgeführten Versuche an $Cu(OH)_2$ festgestellt worden, wobei sich die Koagulationszeiten umgekehrt proportional mit dem Anfangsgehalt v_0 und mit einer gewissen, zwischen 5 und 6 liegenden Potenz des Elektrolytgehaltes ergaben. Auch die Viskositäts-Untersuchungen[10]) von H. Freundlich und N. Ishizaka, sowie von J. Gann und H. Freundlich haben die Aehnlichkeit der Kurven bei verschiedenem Elektrolytgehalt bestätigt — allerdings mit Ausnahme der Fälle, wo stark adsorbierbare mehrwertige und organische Ionen ins Spiel traten[11]) — ergaben jedoch keine Aehnlichkeit für verschiedene Werte des Kolloidanfangsgehaltes ν_0; es würde sich zufolge Gann's Messungen der charakteristische Wendepunkt der Viskosität-Zeit-Kurven bei wachsendem ν_0 gegen den Anfangspunkt zu verschieben und schließlich ganz verschwinden.

Dieser Widerspruch klärt sich aber in einfacher Weise auf, wenn man den eingangs betonten Umstand berücksichtigt, daß nämlich die Viskositätszunahme keinen direkten Maßstab für die Koagulation bildet. Wie ich bei einer früheren Gelegenheit[12]) bemerkt hatte, rührt das Wachsen der Zähigkeit bei Koagulation vom Zusammenwirken zweier Umstände her: 1. daß

8) Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.

9) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Koll.-Zeitschr. **11**, 115 (1912).

10) H. Freundlich und N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. **12**, 230 (1913), Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 97 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

11) Offenbar gilt unsere Theorie nur für die Fälle, wo sich der Elektrolytgehalt während der Koagulation nicht merklich ändert, wo also keine starke Adsorption stattfindet, da sonst die Größe ε nicht konstant wäre.

12) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 190 (1916).

die Viskosität einer starre Teilchen enthaltenden Suspension größer ist als die Viskosität des flüssigen Mediums, 2. daß Teilchenaggregate ein größeres Volum wirksam „stabilisieren", als die Summe der wirklichen Teilchenvolumina beträgt. Damals hatte ich auch schon darauf hingewiesen, daß die Viskositätszunahme nur für sehr verdünnte Lösungen der Volumkonzentration der Teilchen proportional ist, bei größerem Volumgehalt aber rascher wächst.

Auch Gann's Messungen zeigen dasselbe und ermöglichen auch die empirische Festsetzung des Zusammenhanges zwischen der Viskosität und dem „wirksamen Volum". Auf Grund dessen läßt sich nachweisen, daß Gann's Koagulationskurven tatsächlich auch unserem Aehnlichkeitsgesetz in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt v_0 vollständig Genüge leisten, wenn man sich nur die Mühe nimmt, aus den direkten Viskositätsdaten die in Betracht kommenden wirksamen Volumwerte herauszuschälen.

Natürlich ist von diesem Standpunkt aus ein jeder Versuch, die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die direkten Viskositätswerte anzuwenden, von vornherein als aussichtslos zu betrachten und ist es nicht zu verwundern, daß die betreffenden Bemühungen[13]) so wenig Erfolg gezeitigt haben. Andererseits eignen sich auch unsere Formeln (4, 5, 6, 7) selbst nach Einführung des ε-Koeffizienten nicht als exakte Grundlage einer Theorie der Gannschen Versuche, da es sich bei dem daselbst verwendeten $Al_2(OH)_3$-Kolloid gewiß nicht um kugelförmige Teilchen handelt, sondern vielleicht um Kristallnadeln oder dergl., wie die Bildung des voluminösen Gels vermuten läßt. Immerhin habe ich zeigen können, daß die allgemeine Form der aus Gann's Messungen ableitbaren „reduzierten" Koagulationskurve[14]) sich in einfacher Weise aus den obigen Formeln erklären läßt, wenn man die allmähliche Vergrößerung des „wirksamen Volums" infolge der Koagulation ins Auge faßt.

13) Siehe z. B. H. Freundlich u. N. Ishizaka, J. Gann, loc. cit.

14) Die Gestalt derselben, welche der Formel $f(t) = a + b\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$ entspricht, erinnert einigermaßen an die von Freundlich und Ishizaka dargestellten Viskositätskurven.

Das Gesagte beweist wohl, daß die theoretische Interpretation der Viskositätskurven koagulierender Kolloide eine recht komplizierte Sache ist und nur mit großer Vorsicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen gestattet. Doch eignet sich die Viskositätsmethode sehr gut dazu, eine der wichtigsten Fragen dieses Gebietes, die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration, aufzuklären. Hierzu ist es nur nötig, die bei bestimmtem Kolloidgehalt und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Viskositätskurven zu vergleichen und falls sie sich als ähnlich erweisen[15]), daraus das Verhältnis der betreffenden Zeitparameter abzuleiten. So fand ich z. B. aus den Gannschen Tabellen, daß die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl i. L. im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{,}75 : 5{,}92 : 12{,}7.$$

Gann nnd Freundlich finden nach einer anderen, weniger rationellen Methode ziemlich ähnliche Zahlenverhältnisse und schließen — ähnlich wie früher Paine — daß die Koagulationsgeschwindigkeit einer hohen Potenz (2 bis 8) der Elektrolytkonzentration proportional ist. Dagegen möchte ich bemerken, daß ein Potenzgesetz hier überhaupt von vornherein ausgeschlossen ist, da ja unterhalb des „Schwellenwertes" überhaupt keine merkliche Koagulation eintritt, dagegen bei großen Konzentrationen nach Zsigmondy ein Maximalwert der Geschwindigkeit erreicht wird.

Die empirische Festlegung dieser Verhältniswerte im ganzen Konzentrationsbereiche würde sehr wichtige quantitative Aufschlüsse über die Wirksamkeit verschiedener Ionenarten geben, und hier eröffnet sich auf Grund unserer Theorie ein weites Feld für exakte systematische Arbeit. Dieselbe würde es ermöglichen, die Natur der koagulierenden Anziehungswirkungen näher zu präzisieren, und würde so zum weiteren Ausbau der oben dargelegten Koagulationstheorie beitragen, deren allgemeine Grundsätze durch das vorliegende Tatsachenmaterial wohl als genügend sichergestellt betrachtet werden können.

15) Abweichungen vom Aehnlichkeitsgesetz weisen auf eine starke Adsorption des wirksamen Elektrolyten oder auf eine Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengröße hin.

Einführung in die Kolloidchemie

Von Prof. Dr. V. PÖSCHL, Graz

Umfang 102 Seiten 4. Auflage Preis M. 2.50

Die physikalische Chemie der Proteine

Von Prof. Dr. T. B. ROBERTSON

Autorisierte deutsche Ausgabe von F. A. Wyneken

Umfang 447 Seiten Preis M. 14—, geb. M. 15.50

Studien über Pflanzenkolloide

Von Prof. Dr. M. SAMEC

I. Tl. 42 S. m. 7 Fig. M. 1.50; II. T. 44 S. m. 18 Fig. M. 1.—
III. Tl. 72 S. m. 8 Fig M 2.50; IV. T. 16 S. m. 12 Fig. M. 1.—
V. Tl. 35 S. m. 9 Fig. M. 1. —; VI. Tl. 30 S. m. 7 Fig. M. 1.—

Zur Kenntnis des Gerbprozesses

Von Dr. JOH. von SCHROEDER

Umfang 57 Seiten Preis M. 1.50

Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften

Nach dem Englischen von Prof. Dr. S. SMILES, London
Herausgegeben von Prof. Dr. R. O. HERZOG, Prag

Umfang 42 Bogen. Preis geheftet M. 20.—, gebunden M. 21.50

Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe

Von Prof. Dr. THE SVEDBERG

Umfang 507 Seiten Preis M. 16—, geb. M. 18.—

Grundzüge der Dispersoidchemie

Von Prof. P. P. von WEIMARN

Umfang 127 Seiten und 2 Tafeln Preis M. 4.—

Zur Lehre von den Zuständen der Materie

2 Bände
von Prof. Dr. P. P. VON WEIMARN

190 S. u. 52 Tafeln m. 100 Abb. Geh. M. 7.—, in Leinen geb. M. 9.—

Einführung in die Thermodynamik

Von R. BLONDLOT (Nancy)

Autorisierte deutsche Ausgabe der 2. französischen Auflage
Uebersetzt von CARL SCHORR und FRIEDRICH PLATSCHEK
Preis geheftet M. 4.—

Das Radium und die Farben

Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien. Von Hofr. Prof. Dr. C. Doelter

Preis M. 4.—, gebunden M. 5.—

Handbuch der Mineralchemie

unter Mitwirk. v. 66 Fachgelehrten herausg. v. Hofr. Prof. Dr. C. Doelter

Bd. I. M. 41.60, geb. M. 45.—; Bd. II, 1. Hälfte M. 35.10, geb. M. 38.50
Die weiteren Bände sind im Erscheinen begriffen

Geologische Diffusionen

von RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 12 Bogen mit 44 Abbildungen im Text
Preis M. 5.—, gebunden M. 6.—

DIE ACHATE

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 8 Bogen Preis M. 4.80, gebunden M. 5.80

Tabellen für elektrometrische Ionenkonzentrationsbestimmungen

Von JOHANN MATULA

38 Seiten mit Abbildungen und einer Korrektiontafel
Preis M. 1.20

Elektrochemisches Praktikum

von Prof. Dr. ERICH MÜLLER

Mit einem Begleitwort von Geh.-Rat Prof. Dr. F. FOERSTER
14 Bogen mit 73 Figuren und 29 Schaltungsskizzen
Preis in Leinwand gebunden Mk. 8.—

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

5. umgearb. Aufl., 223 Seiten mit 3 Figuren. Preis geb. M. 8.—

Grundlinien der Anorganischen Chemie

von Geh. Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

3. umgearb. Aufl., 860 Seiten mit 131 Figuren
Preis gebunden M. 18.—

Grundriß der allgemeinen Chemie

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

5. umgearbeitete Auflage, 661 Seiten mit 67 Figuren
Preis M. 24.—, gebunden M. 25.50

Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten

von Prof. Dr. H. R. PROCTER
Deutsch von Ing.-Chem. J. JETTMAR

264 Seiten Leinenband M. 5.—

Moderne Elektrizitätslehre

Von N. R. CAMBPELL, Professor a. d. Univ. Cambridge
Nach der 2. Aufl. des Originals mit Autorisation des Verf in deutscher Sprache herausgegeb. von Dr. U. MEYER

Umfang 27½ Bogen Preis geh. M. 14.—, geb. M. 15.50

Boden und Pflanze

Von Prof. Dr. Edw J. RUSSELL, Rothamsted. Deutsch erweitert von HANS BREHM. X, 243 S. mit 9 Abbildung. u. 49 Tabellen. Preis M. 7.50, Leinenband M. 8.50

Einführung in die Spektrochemie

Von G. URBAIN, PARIS
Uebersetzt von Dr. ULFILAS MEYER

Mit 67 Figuren und 9 Tafeln Preis geh. M. 9.—, in Leinen gebunden M. 10.—

Vorlesungen über Chemische Technologie

von Prof. Dr. H. WICHELHAUS
Dritte Auflage

Umfang 55 Bogen mit 200 Abbildungen. Preis M. 19.—, geb. M. 22.—

Organische Farbstoffe

Ergänzung der Vorlesungen über Chemische Technologie
von Prof. Dr. H. WICHELHAUS

Umf. 16 Bogen mit 19 Abb. Preis M. 4.—, geb. M. 5.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.

Reine und angewandte Kolloidchemie in Einzeldarstellungen:

Die Bedeutung der Kolloide für die Technik
Von Prof. Dr. KURT ARNDT
2. Auflage Preis M. 1.50

Das Wesen der Enzym-Wirkung
Von Prof. Dr. W. M. BAYLISS (London)
Deutsch von KARL SCHORR Preis M. 3.—

Die Absorption
Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption
Von Prof. J. M. van BEMMELEN
Mit Autorisation des Autors herausgegeben von Dr. Wo. OSTWALD
Umfang 35 Bog. m. zahlr. Figuren. Preis M. 12.—, geb. M. 13.50

Der kolloide Zustand der Materie
Von Prof. Dr. L. CASSUTO Deutsch von JOH. MATULA
Umfang 16 Bogen Preis M. 7.50, gebunden M. 8.50

Die Synthese des Kautschuks
v. Dr. RUDOLF DITMAR (Graz) m. ein. Porträt v. C. Harries
124 Seiten Preis M. 3.—

Die Bodenkolloide
Von Prof. Dr. P. EHRENBERG, Göttingen
XII, 563 S. mit 8 Abbildungen Leinenband M. 14.50

Das Oedem Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Wasserbindung in Organismen
Von Prof. Dr. M. H. FISCHER
Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. K. SCHORR u. Wo. OSTWALD
Umfang 14 Bogen m. 53 Abb. Preis M. 6.—, geb. M. 7.—

Die Nephritis Eine experimentelle und kritische Studie ihrer Natur und Ursachen, sowie der Prinzipien ihrer Behandlung
Von Prof. Dr. M. H. FISCHER
Autorisierte deutsche Ausgabe von H. Handovsky u. Wo. Ostwald
Umfang 10 Bogen mit 30 Abbildungen und 1 farbigen Tafel
Preis M. 5.—, geb. M. 6.—

Der osmotische Druck
von Prof. Dr. ALEXANDER FINDLAY. Deutsch von Dr. GUIDO SZIVESSY. Mit Einführung von Wi. OSTWALD
96 Seiten Preis geheftet M. 4.—

Kapillarchemie und Physiologie
Von Prof. Dr. H. FREUNDLICH, Braunschweig
Zweite erweiterte Auflage, 48 Seiten mit 5 Figuren
Preis M. 1.50

Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper
Von H. HANDOVSKY
56 Seiten Preis M. 1.50

Kolloides Silber und die Photohaloide
Von CAREY LEA. In deutscher Uebersetzung mit Anmerkungen herausgegeben von Dr. Lüppo-Cramer
Umfang 147 Seiten Preis geb. M. 2.75

Beiträge zur Technologie der Seife
auf kolloidchemischer Grundlage
Von Prof. Dr. J. LEIMDÖRFER
Umfang $8^1/_2$ Bogen und 2 Tafeln Preis M. 1.80

Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens
Von RAPHAEL ED. LIESEGANG
Umfang 146 Seiten Preis M. 4 —, geb. M. 5.—

Kolloidchemie und Photographie
Von Dr. LÜPPO-CRAMER
Umfang 154 Seiten Preis geb. M. 3.25

Dynamik der Oberflächen
Eine Einführung in biologische Oberflächenstudien
Von Prof. Dr. L. MICHAELIS
Umfang 88 Seiten Preis M. 4.—

Fortschritte in der Gerbereichemie
von FRANZ Ch. NEUNER, Wien
Umfang 60 Seiten Preis M. 1.80

Grundriß der Kolloidchemie
Von Prof. Dr. WOLFGANG OSTWALD
III. Auflage, 1. Hälfte (Umfang 21 Bogen) Preis M. 9.—

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie
Von Prof. Dr. WOLFGANG OSTWALD
2 Bogen Preis M. 1.—

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen
Von Prof. Dr. WOLFGANG OSTWALD
2. Auflage 14 Bogen Preis M. 5.75

Kolloidchemie der Muskelkontraktion
Ueber den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen und chemischen Vorgängen im Muskel
Von Prof. Dr. W. PAULI
Umfang 24 Seiten Preis M. 1.—

DIE ATOME
Von Prof. Dr. J. PERRIN
Deutsch von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER
Umfang 196 Seiten Preis M. 5.—, Leinenband M. 6.—

Die Brown'sche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle
Von Prof. Dr. J. PERRIN
Preis M. 2.50

Die chem. Konstitution der Eiweißkörper
Von Prof. Dr. R. A. H. PLIMMER, London
Deutsch von Dr. JOHANN MATULA, Wien
Umfang 17 Bogen. Preis 8 Mark, Leinenband 9 Mark

(Fortsetzung nächste Seite)